

PATENT
81864.0034

Express Mail Label No. EV 324 112 340 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Chikara ISHIZAKA et al.

Serial No: Not assigned

Filed: March 11, 2004

For: R-T-B System Rare Earth Permanent Magnet

Art Unit: Not assigned

Examiner: Not assigned

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application No. 2003-092891 which was filed March 28, 2003, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

Date: March 11, 2004

By: 

Anthony J. Orler

Registration No. 41,232

Attorney for Applicant(s)

500 South Grand Avenue, Suite 1900

Los Angeles, California 90071

Telephone: 213-337-6700

Facsimile: 213-337-6701

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 9 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 2 8 9 1]

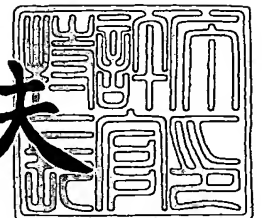
出 願 人 T D K 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 8 0 3 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-05120

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 石坂 力

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 西澤 剛一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 日▲高▼ 徹也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 福野 亮

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 藤川 佳則

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 R-T-B系希土類永久磁石

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R_2T_{14}B$ 相（ただし、RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）からなる主相と、

前記主相よりRを多く含み、板状又は針状の生成物が存在する粒界相とを備える焼結体からなることを特徴とするR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項2】 前記生成物は、 $R_2T_{14}B$ 相に沿って存在していることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項3】 前記生成物は、その長径／短径の平均が5以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項4】 前記生成物は、長径が30～600nm、短径が3～50nmの範囲にあることを特徴とする請求項3に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項5】 前記焼結体はZrを含み、前記生成物がZrに富む組成を有していることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項6】 前記生成物は、短径方向にZrとRが周期的な組成揺らぎを有することを特徴とする請求項5に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項7】 前記焼結体中の酸素量が2000ppm以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、R（RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上）、T（TはFe又はFe及びCoを必須とする少なくとも1種以上の遷移金属元素）及びB（ホウ素）を主成分とする磁気特性に優れたR-T-B系希土類永久磁石に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

希土類永久磁石の中でも R-T-B 系希土類永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分である Nd が資源的に豊富で比較的安価であることから、需要は年々、増大している。R-T-B 系希土類永久磁石の磁気特性を向上するための研究開発も精力的に行われており、例えば、特開平 1-219143 号公報では、R-T-B 系希土類永久磁石に 0.02~0.5 at % の Cu を添加することにより、磁気特性の向上と熱処理条件を改善する報告がなされている。しかしながら、高性能磁石に要求されるような高磁気特性、具体的には高い保磁力 (HcJ) 及び残留磁束密度 (Br) を得るには不十分であった。

ここで、焼結で得られる R-T-B 系希土類永久磁石の磁気特性は焼結温度に依存するところがある一方、工業的生産規模においては焼結炉内の全域で加熱温度を均一にすることは困難である。したがって、R-T-B 系希土類永久磁石において、焼結温度が変動しても所望する磁気特性を得ることが要求される。ここで、所望する磁気特性を得ることのできる温度範囲を焼結温度幅ということにする。

【0003】

R-T-B 系希土類永久磁石をさらに高性能化するためには、合金中の酸素量を低下させることが必要である。しかし、合金中の酸素量を低下させると焼結工程において異常粒成長が起こりやすく、角形比が低下する。合金中の酸素が形成している酸化物が結晶粒の成長を抑制しているためである。

そこで磁気特性を向上する手段として、Cu を含有する R-T-B 系希土類永久磁石に新たな元素を添加する方法が検討されている。特開 2000-234151 号公報では、高い保磁力及び残留磁束密度を得るために、Zr 及び／又は Cr を添加する報告がなされている。

同様に特開 2002-75717 号公報では、Co、Al、Cu、さらに Zr、Nb 又は Hf を含有する R-T-B 系希土類永久磁石中に微細な ZrB 化合物、NbB 化合物又は HfB 化合物 (以下、M-B 化合物) を均一に分散して析出させることにより、焼結過程における粒成長を抑制し、磁気特性と焼結温度幅を

改善する報告がなされている。

【0004】

【特許文献1】

特開平1-219143号公報（第1頁）

【特許文献2】

特開2000-234151号公報（第1頁）

【特許文献3】

特開2002-75717号公報（第1頁）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

特開2002-75717号公報によればM-B化合物を分散・析出することによって焼結温度幅が拡大されている。しかるに、特開2002-75717号公報に開示される実施例3-1では焼結温度幅が20℃程度であり、量産炉などで高磁気特性を得るには、さらに焼結温度幅を広げることが望ましい。また十分に広い焼結温度幅を得るためには、Zr添加量を増やすことが有効であるが、それによって残留磁束密度は低下し、本来目的とする高特性は得られない。

そこで本発明は、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅をさらに改善できるR-T-B系希土類永久磁石を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等はZrを含む所定組成のR-T-B系希土類永久磁石中の3重点粒界相内或いは2粒子粒界相内に特定の生成物が存在する場合に、焼結過程における $R_2T_{14}B$ 相（結晶粒として存在する）の成長が抑制され、適正焼結温度幅を広げることができることを知見した。

本発明は以上の知見に基づくものであり、 $R_2T_{14}B$ 相（ただし、RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）からなる主相と、主相よりRを多く含み、板状又は針状の生成物が存在する粒界相とを備える焼結体からなることを特徴とするR

-T-B系希土類永久磁石である。

【0007】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石において、生成物は、粒界相内であって、かつ $R_2T_{14}B$ 相に沿って存在することが重要である。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石における生成物は、その長径/短径で定義される軸比の平均が5以上をなすことが望ましく、さらに生成物の長径が30～600nm、短径が3～50nmの範囲にあることが望ましい。

【0008】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石において、焼結体中にZrを含み、生成物がZrに富む組成を有していることが望ましい。そして、この生成物は、短径方向にZrとRが周期的な組成揺らぎを有することになる。

また本発明は、焼結体中の酸素量が2000ppm以下の場合に有効である。

【0009】

【発明の実施の形態】

<組織>

本発明によって得られるR-T-B系希土類永久磁石は、よく知られているように、 $R_2T_{14}B$ 相（RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする遷移金属元素の1種又は2種以上）からなる主相と、この主相よりRを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体から構成される。

【0010】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、焼結体の粒界相である3重点粒界相及び2粒子粒界相を含んでいる。この3重点粒界相及び2粒子粒界相に以下の特徴を有する生成物が存在する。

後述する第1実施例の種別AによるR-T-B系希土類永久磁石の3重点粒界相に存在する生成物及び2粒子粒界相に存在する生成物のEDS（エネルギー分散型X線分析装置）によるプロファイルを図1及び図2に示す。なお、以下の図3～図8も、後述する第1実施例の種別AによるR-T-B系希土類永久磁石を観察したものである。

この生成物は、図1及び図2より、Zrに富みかつRとしてのNd、Tとして

の Fe を含む。さらに、R-T-B 系希土類永久磁石が Co、Cu を含む場合には、生成物中に Co、Cu を含む場合もある。

この生成物は、図 3～図 5 の TEM (透過型電子顕微鏡) 像に示すように、板状又は針状の形態を有している。この形態の判断は、焼結体の断面観察に基づいている。したがって、この観察からは当該生成物が板状であるか針状であるかの区別をすることは困難であり、そのために板状又は針状と称している。この板状又は針状の生成物は、長径が 30～600 nm、短径 (長径に垂直な方向の幅) が 3～50 nm、軸比 (長径/短径) が 5～70 である。なお、生成物の長径及び短径の計測手法を図 6 に示しておく。

また、図 7 に生成物の高分解能 TEM 像を示すが、この生成物は以下説明するように、短径方向 (図 7 の矢印方向) に組成の周期的な揺らぎを有する。図 8 に生成物の STEM (Scanning Transmission Electron Microscope; 走査型透過電子顕微鏡) 像と、生成物をまたぐ図上 A-B 間を EDS にてライン分析を行った時の Nd-L α 線と Zr-L α 線のスペクトルの強度変化により表される Nd 及び Zr の濃度分布を示す。図 8 より、この生成物は、Zr が高濃度の領域では Nd (R) の濃度が低く、逆に Zr が低濃度の領域は Nd (R) の濃度が高くなる様に、Zr と Nd (R) が関係した周期的な組成揺らぎを示すことがわかる。

【0011】

生成物の観察は、2つの異なる製法で得られた R-T-B 系希土類永久磁石について行なった。具体的には、後述する第 1 実施例の種別 A 及び種別 B である。ここで、R-T-B 系希土類永久磁石の製造方法としては、所望する組成と一致する単一の合金を出発原料とする方法 (以下、単一法という) と、異なる組成を有する複数の合金を出発原料とする方法 (以下、混合法という) の 2つが存在する。混合法は、典型的には、R₂T₁₄B 相を主体とする合金 (低 R 合金) と、低 R 合金より R を多く含む合金 (高 R 合金) とを出発原料とする。ここでの 2つの製法はいずれも混合法に従ったものである。2つの製法は、低 R 合金に Zr を添加するもの (種別 A) と、高 R 合金に Zr を添加するもの (種別 B) である。種別 A 及び種別 B に用いた低 R 合金及び高 R 合金の化学組成は表 1 に示される通りである。

【0012】

前述した生成物の解析結果は、種別A及び種別Bにより得られたR-T-B系希土類永久磁石の試料に共通しているが、両試料の生成物を比較すると以下の通りである。まず、生成物を構成する組成については、両者に有意の差は認められない。また、生成物のサイズについては、短径はほぼ同程度であるが、種別Aによる生成物の方が長径が長いものが多いため、軸比が大きくなっている（後述の表2参照）。さらに、生成物の存在状態をみると、種別Aでは図3及び図4に示すように $R_2T_{14}B$ 相表面に沿う様に、或いは図5に示すように2粒子界面に入り込む様に存在するものが多いのに対し、種別Bでは図9に示すように $R_2T_{14}B$ 相表面に食い込むように存在するものも多く見られる。

【0013】

以上のような差異が種別A及び種別Bの間で生ずる理由について、生成物の形成過程に照らして考察してみる。

図10に種別Aに用いたZrを添加した低R合金の、また図11に種別Bに用いたZrを添加した高R合金のEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による元素マッピング（面分析）結果を示す。図10に示すように、種別Aに用いたZrを添加した低R合金は、Nd量の異なる少なくとも2相から構成されているが、Zrが均一に分布し、特定の相に濃縮されていることはない。

しかし、種別Bに用いたZrを添加した高R合金では、図11に示すように、Ndの濃度が高い部分にZrとBが共に高い濃度で存在する。

この様に種別AにおけるZrは原料合金中でかなり均一に分布し、焼結過程で粒界相（液相）中に濃縮、核生成から結晶成長するために容易結晶成長方向に伸長するような生成物となることから、非常に大きな軸比を持つと考えられる。一方、種別Bの場合、原料合金段階で、Zrに富む相を形成するため、焼結過程において液相内のZr濃度が上がりにくく、既に存在するZrに富む相を核として成長するため自由な成長が図られず、軸比は大きくなりやすいと推定される。

よって、本生成物がより有効に機能するためには、

(1) 原料の段階では、Zrが $R_2T_{14}B$ 相、Rリッチ相等に固溶或いは相内に微細析出すること、

- (2) 焼結過程での液相生成により生成物が形成されること、
 - (3) 生成物の成長（高軸比化）が妨げられることなく、成長が進行すること、
- が重要であろう。

【0014】

後述する第1実施例で示すように、本生成物が存在することによって、残留磁束密度の低下を抑制しつつ、焼結温度幅を広くすることができる。

本生成物が焼結温度幅を広くできる原因については現段階において明らかでないが、以下のように考察している。

酸素量が3000 ppm以上のR-T-B系希土類永久磁石では希土類酸化物相の存在により粒成長が抑制される。この希土類酸化物相の形態は、図17に示すように、球形に近い。Zrを添加することなく酸素量を低減した場合、酸素量が1500～2000 ppm程度では、高い磁気特性は得られるものの、その焼結温度範囲は極めて狭い。更に酸素量を1500 ppm以下に低減した場合、焼結時の粒成長は著しく、高い磁気特性を得ることが困難となる。焼結温度を下げ、長時間の焼結を行うことで高い磁気特性を得ることは可能だが、工業的には実用的でない。

これに対し、Zr添加系での挙動を考える。通常のR-T-B系希土類永久磁石にZrを添加しても、粒成長を抑制する様な効果は見られず、添加量の増加に伴い残留磁束密度が低下する。しかし、酸素量を低減した場合、高い磁気特性が広い焼結温度範囲で得られるようになり、酸素量よりも微量のZrの添加によって十分その効果を発揮する。

【0015】

これらのことから、Zrの添加効果は酸素量が減少し、形成される希土類酸化物相の量が著しく少なくなった場合に現れると言え、希土類酸化物相が担っていた役割をZrが生成物を形成することで代替していると考えられる。

また、希土類酸化物の様に等方的な形態（球形：軸比～1）ではなく、極めて軸比の大きな形態を有するため、 $R_2T_{14}B$ 相に接触する確率が高くなると共に、軸比が大きいため生成物の表面積が、球形の希土類酸化物に比べ大きく、粒成長に必要な粒界移動をより抑制するため、少量のZr添加により焼結温度範囲が

広がると考えられる。

以上の観点から、生成物の軸比が大きいために、種別 A の方が少量の Zr 添加でも有効にその効果を享受できるものと判断される。

【0016】

以上説明したように、 Zr を含む $R-T-B$ 系希土類永久磁石中の 3 重点粒界相内或いは 2 粒子粒界相内に、 Zr に富む軸比の大きな生成物を存在させることで、焼結過程における $R_2T_{14}B$ 相の成長が抑制され、焼結温度幅が改善される。したがって、本発明によると、大型の磁石の熱処理や、大型熱処理炉などでの $R-T-B$ 系希土類永久磁石の安定した製造を容易にすることができる。

また生成物の軸比を大きくすることで、少量の Zr 添加によっても十分な効果を発揮するため、残留磁束密度の低下を起こすことなく高磁気特性の $R-T-B$ 系希土類永久磁石が製造可能となる。この効果は、合金中及び製造工程中の酸素濃度を低減した場合に十分に発揮される。

【0017】

<化学組成>

次に、本発明による $R-T-B$ 系希土類永久磁石の望ましい化学組成について説明する。ここでいう化学組成は焼結後における化学組成をいう。

本発明の $R-T-B$ 系希土類永久磁石は、希土類元素 (R) を 25～35 wt % 含有する。

ここで、希土類元素は、 Y を含む希土類元素 ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$ 及び Lu) の 1 種又は 2 種以上である。希土類元素の量が 25 wt % 未満であると、 $R-T-B$ 系希土類永久磁石の主相となる $R_2T_{14}B$ 相の生成が十分ではなく軟磁性を持つ $\alpha-Fe$ などが析出し、保磁力が著しく低下する。一方、希土類元素が 35 wt % を超えると主相である $R_2T_{14}B$ 相の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。また希土類元素が酸素と反応し、含有する酸素量が増え、これに伴い保磁力発生に有効な R リッチ相が減少し、保磁力の低下を招く。したがって、希土類元素の量は 25～35 wt % とする。望ましい希土類元素の量は 28～33 wt %、さらに望ましい希土類元素の量は 29～32 wt % である。

【0018】

Ndは資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素としての主成分をNdとすることが好ましい。またDyの含有は $R_2T_{14}B$ 相の異方性磁界を向上させ、保磁力を向上させる上で有効である。よって、希土類元素としてNd及びDyを選択し、Nd及びDyの合計を25～33wt%とすることが望ましい。そして、この範囲において、Dyの量は0.1～8wt%が望ましい。Dyは、残留磁束密度及び保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることが望ましい。つまり、高い残留磁束密度を得たい場合にはDy量を0.1～3.5wt%とし、高い保磁力を得たい場合にはDy量を3.5～8wt%とすることが望ましい。

【0019】

また、本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、ホウ素(B)を0.5～4.5wt%含有する。Bが0.5wt%未満の場合には高い保磁力を得ることができない。ただし、Bが4.5wt%を超えると残留磁束密度が低下する傾向がある。したがって、上限を4.5wt%とする。望ましいBの量は0.5～1.5wt%、さらに望ましいBの量は0.8～1.2wt%である。

【0020】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Al及びCuの1種又は2種を0.02～0.5wt%の範囲で含有することができる。この範囲でAl及びCuの1種又は2種を含有させることにより、得られる永久磁石の高保磁力化、高耐食性化、温度特性の改善が可能となる。Alを添加する場合において、望ましいAlの量は0.03～0.3wt%、さらに望ましいAlの量は0.05～0.25wt%である。また、Cuを添加する場合において、望ましいCuの量は0.15wt%以下(0を含まず)、さらに望ましいCuの量は0.03～0.08wt%である。

【0021】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、前述したZrに富む生成物を生成させるために、Zrを0.03～0.25wt%の範囲で含有することが望ましい。ZrはR-T-B系希土類永久磁石の磁気特性向上を図るために酸素量を低減す

る際に、焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮し、焼結体の組織を均一かつ微細にする。したがって、Zrは酸素量が低い場合にその効果が顕著になる。Zrの望ましい量は0.05～0.2wt%、さらに望ましい量は0.1～0.15wt%である。

【0022】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、その酸素量を2000ppm以下とする。酸素量が多いと非磁性成分である希土類酸化物相が増大して、磁気特性を低下させる。そこで本発明では、焼結体中に含まれる酸素量を、2000ppm以下、望ましくは1500ppm以下、さらに望ましくは1000ppm以下とする。ただし、単純に酸素量を低下させたのでは、粒成長抑制効果を有していた酸化物相が減少し、焼結時に十分な密度上昇を得る過程で粒成長が容易に起こる。そこで、本発明ではZrを所定量添加する。

【0023】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Coを4wt%以下（0を含まず）、望ましくは0.1～1.0wt%、さらに望ましくは0.3～0.7wt%含有する。CoはFeと同様の相を形成するが、キュリー温度の向上、粒界相の耐食性向上に効果がある。

【0024】

<製造方法>

次に、本発明によるR-T-B系希土類永久磁石の好適な製造方法について説明する。

本実施の形態では、 $R_2T_{14}B$ 相を主体とする合金（低R合金）と、低R合金よりRを多く含む合金（高R合金）とを用いて本発明にかかる希土類永久磁石を製造する方法について示す。

【0025】

はじめに、真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中でストリップキャストリングすることにより、低R合金及び高R合金を得る。

低R合金には、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、Cu及びAlを含有させることができ、また、高R合金にも、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、

Cu及びAlを含有させることができる。ここで、Zrは低R合金及び高R合金のいずれに含有させてもよいが、前述したように、低R合金にZrを含有させたほうが生成物の軸比が大きくなって望ましい。

【0026】

低R合金及び高R合金が作製された後、これらの原料合金は別々に又は一緒に粉砕される。粉砕工程には、粗粉砕工程と微粉砕工程とがある。まず、原料合金を、それぞれ粒径数百 μm 程度になるまで粗粉砕する。粗粉砕は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なうことが望ましい。粗粉砕性を向上させるために、水素を吸蔵させた後、粗粉砕を行なうことが効果的である。

粗粉砕工程後、微粉砕工程に移る。微粉砕には、主にジェットミルが用いられ、粒径数百 μm 程度の粗粉砕粉末が、平均粒径3～5 μm になるまで粉砕される。ジェットミルは、高圧の不活性ガス（例えば窒素ガス）を狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉砕粉末を加速し、粗粉砕粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉砕する方法である。

【0027】

微粉砕工程において低R合金及び高R合金を別々に粉砕した場合には、微粉砕された低R合金粉末及び高R合金粉末とを窒素雰囲気中で混合する。低R合金粉末及び高R合金粉末の混合比率は、重量比で80：20～97：3程度とすればよい。低R合金及び高R合金を一緒に粉砕する場合の混合比率も同様である。微粉砕時に、ステアリン酸亜鉛等の添加剤を0.01～0.3wt%程度添加することにより、成形時に配向性の高い微粉を得ることができる。

次いで、低R合金粉末及び高R合金粉末からなる混合粉末を、電磁石に抱かれた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中成形する。この磁場中成形は、12.0～17.0kOeの磁場中で、0.7～1.5t/cm²前後の圧力で行なえばよい。

【0028】

磁場中成形後、その成形体を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温

度は、組成、粉碎方法、粒度と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、1000～1100℃で1～5時間程度焼結すればよい。

焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。この工程は、保磁力を制御する重要な工程である。時効処理を2段に分けて行なう場合には、800℃近傍、600℃近傍での所定時間の保持が有効である。800℃近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、600℃近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効処理を1段で行なう場合には、600℃近傍の時効処理を施すとよい。

【0029】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

<第1実施例>

1) 原料合金

表1に示す組成の原料合金（低R合金及び高R合金）をストリップキャスト法により作成した。なお、種別Aは低R合金にZrを含み、種別BはBを含まない高R合金にZrを含むものである。Zrを含まない種別Cは、本発明に対する比較例である。

【0030】

【表 1】

種別		Nd	Pr	Dy	Co	Cu	Al	B	Zr	Fe
A	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	0.11	bal.
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	bal.
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0.10	bal.
B	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	—	bal.
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	0.5	2.0	bal.
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.1	0.10	bal.
C	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	—	bal.
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	bal.
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	—	bal.

【0 0 3 1】

2) 水素粉碎工程

原料合金に対して室温にて水素を吸蔵させた後、A r 雰囲気中で6 0 0℃×1時間の脱水素を行なう、水素粉碎処理を行なった。

高磁気特性を得るべく、本実施例では焼結体酸素量を2 0 0 0 p p m以下に抑

えるために、水素粉碎（粉碎処理後の回収）から焼結（焼結炉に投入する）までの各工程の雰囲気を、100 ppm未満の酸素濃度に抑えてある。

【0032】

3) 混合・粉碎工程

通常、粗粉碎と微粉碎による2段粉碎を行っているが、本実施例では粗粉碎工程を省いている。

微粉碎を行なう前に粉碎助剤としてステアリン酸亜鉛を0.05%添加し、表1に示す種別A、種別B及び種別Cの組合せで低R合金と高R合金とをナウターミキサーで30分間混合した。なお、低R合金と高R合金との混合比率は、90:10である。

その後、ジェットミルにて平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ に微粉碎を行なった。

【0033】

4) 成形工程

得られた微粉末を14.0 kOeの配向磁場中で 1.2 t/cm^2 の圧力で成形を行い、成形体を得た。

5) 焼結、時効工程

この成形体を真空中において $1010\sim 1090^\circ\text{C}$ で4時間焼結した後、急冷した。次いで得られた焼結体に $800^\circ\text{C}\times 1$ 時間と $550^\circ\text{C}\times 2.5$ 時間（ともにAr雰囲気中）の2段時効処理を施した。

【0034】

得られた永久磁石の化学組成を表1の焼結体組成の欄に記載してある。なお、各磁石の酸素量、窒素量を表2に示すが、酸素量は1000 ppm以下、窒素量は500 ppm以下と低い値となっている。

得られた永久磁石についてB-Hトレーサにより磁気特性を測定した。その結果を表2及び図12～図14に示す。なお、表2及び図12～図14において、Brは残留磁束密度、HcJは保磁力を示す。また、角形比(Hk/HcJ)は磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第2象限における角張の度合いを表す。なおHkは、磁気ヒステリシスループの第2象限において、磁束密度が残留磁束密度の90%になるときの外部磁界強度である。

【0035】

【表2】

種別	Zr添加方法	Zr添加量 [wt%]	O ₂ [ppm]	N ₂ [ppm]	生成物のサイズ(平均)			焼結温度 [°C]	Br [kG]	HcJ [kOe]	Hk/HcJ [%]
					長径[nm]	短径[nm]	軸比				
A	低R合金	0.1	670	350	310	15	22.7	1010	13.81	12.56	86.3
								1030	13.92	13.26	96.1
								1050	13.93	13.52	97.0
								1070	13.95	13.62	96.3
								1090	13.90	13.42	96.0
B	高R合金	0.1	850	300	166	15	11.2	1010	13.84	12.24	86.3
								1030	13.85	12.34	88.7
								1050	13.87	13.20	91.5
								1070	13.90	13.18	90.1
								1090	13.75	12.56	75.3
C	—	0	720	320	生成物なし			1010	13.85	11.87	84.2
					1030	13.91	12.22	85.6			
					1050	13.93	13.15	88.7			
					1070	14.03	12.92	51.7			
					1090	14.01	12.13	39.1			

【0036】

表2及び図12～図14において、残留磁束密度(Br)を比較すると、Zr

を添加しない種別 C が各焼結温度において高い値を示しているが、種別 A も種別 C とほぼ同程度の値を示している。種別 A によれば、Zr 添加による残留磁束密度 (B_r) の落ち込みを最小限に抑えることができ、1030～1070℃の焼結温度範囲で 13.9 kG 以上の値を得ることができる。

次に保磁力 (H_{cJ}) について比較すると、種別 A は各焼結温度において種別 B 及び種別 C よりも高い値を得ている。具体的には、1030～1070℃の焼結温度範囲において 13.0 kOe 以上の値を得ることができる。

角形比 (H_k/H_{cJ}) について比較すると、種別 A は各焼結温度において種別 B 及び種別 C よりも高い値を得ている。具体的には、1030～1070℃の焼結温度範囲において 95% 以上の値を得ることができる。これに対して種別 C は、1090℃の焼結温度において角形比 (H_k/H_{cJ}) が 40% を下回っており、工業的生産において実用的な材料ということができない。

以上より、種別 A による R-T-B 系希土類永久磁石は、40℃以上の焼結温度幅を有しているといえる。

【0037】

また、1050℃で焼結した R-T-B 系希土類永久磁石について、前述した生成物のサイズを測定した。そのときの種別 A での測定結果を図 15 に、種別 B での結果を図 16 に示し、長径、短径、及び軸比の各平均値を表 2 に示す。なお、観察用試料はイオンミリング法にて作成し、日本電子(株)製 JEM-3010 にて観察した。種別 A 及び種別 B とともに軸比 (長径/短径) が 10 を超えており、生成物が軸比の大きい板状又は針状の形態を有することがわかる。低 R 合金に Zr を添加した種別 A は、長径 (平均値) が 300 nm を超え、かつ 20 を超える高い軸比を有している。なお、Zr を含まない種別 C からは生成物が観察されなかった。

【0038】

生成物と磁気特性の関係について検討してみる。生成物を含む種別 A 及び種別 B のほうが、生成物を含まない種別 C よりも各焼結温度における保磁力 (H_{cJ}) 及び角形比 (H_k/H_{cJ}) が高い。種別 C の保磁力 (H_{cJ})、角形比 (H_k/H_{cJ}) が低いのは、焼結組織中に異常に成長した粗大な結晶粒 (R_2T_{14}

B相を構成する)を含んでいるためである。種別A及び種別Bの焼結組織中には粗大な結晶粒は観察されなかった。

生成物を含む種別A及び種別Bを比較すると、生成物の長径が長くかつ軸比の大きい種別Aの方が高い保磁力($H_c J$)及び角形比($H_k/H_c J$)を示している。また、焼結温度幅も広い。この結果より、生成物の長径は200 nm以上、さらには300 nm以上であることが望ましい。また同様に、軸比は1.5以上、さらには2.0以上であることが望ましい。

【0039】

<第2実施例>

(1) 原料合金

表3に示す4種類の低R合金及び2種類の高R合金をストリップキャスト法により作成した。

【0040】

【表 3】

種別		Nd	Pr	Dy	Co	Cu	Al	B	Zr	Fe
D	低R合金	23.6	6.0	0.3	-	0.05	0.23	1.1	0.12	bal.
	高R合金	40.6	-	-	5.0	0.05	0.23	-	-	bal.
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0.11	bal.
E	低R合金	23.6	5.7	0.4	-	0.05	0.18	1.1	0.15	bal.
	高R合金	40.6	-	-	5.0	0.05	0.23	-	-	bal.
	焼結体組成	25.0	5.1	0.4	0.5	0.05	0.19	1.0	0.15	bal.
F	低R合金	22.5	6.2	1.2	-	0.05	0.23	1.1	0.20	bal.
	高R合金	40.6	-	-	5.0	0.05	0.23	-	-	bal.
	焼結体組成	24.0	5.6	1.1	0.5	0.05	0.23	1.0	0.18	bal.
G	低R合金	22.7	5.0	1.5	-	0.05	0.23	1.1	0.16	bal.
	高R合金	34.3	-	6.0	5.0	0.05	0.15	-	-	bal.
	焼結体組成	23.9	4.5	2.0	0.5	0.05	0.22	1.0	0.15	bal.

【0041】

2) 水素粉碎工程

原料合金に対して室温にて水素を吸蔵させた後、Ar 雰囲気中で600℃×1時間の脱水素を行なう、水素粉碎処理を行なった。

高磁気特性を得るために、本実験では焼結体酸素量を 2000 ppm 以下に抑えるために、水素粉碎（粉碎処理後の回収）から焼結（焼結炉に投入する）までの各工程の雰囲気、100 ppm 未満の酸素濃度に抑えてある。

【0042】

3) 混合・粉碎工程

微粉碎を行なう前に粉碎助剤としてオレイン酸ブチルを 0.08% 添加し、表 3 に示す種別 D～G の組合せで低 R 合金と高 R 合金とをナウターミキサーで 30 分間混合した。なお、低 R 合金と高 R 合金との混合比率は、90:10 である。

その後、ジェットミルにて平均粒径 $4.1\ \mu\text{m}$ に微粉碎を行なった。

【0043】

4) 成形工程

得られた微粉末を 17.0 kOe の配向磁場中で $1.2\ \text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形を行い、成形体を得た。

5) 焼結、時効工程

この成形体を真空中において $1010\sim 1090^\circ\text{C}$ で 4 時間焼結した後、急冷した。次いで得られた焼結体に $800^\circ\text{C}\times 1$ 時間と $550^\circ\text{C}\times 2.5$ 時間（ともに Ar 雰囲気中）の 2 段時効処理を施した。

【0044】

得られた永久磁石について、第 1 実施例と同様の測定を行なった。その結果を表 4 に示す。種別 D～G（焼結温度 = 1050°C ）はともに、酸素量が 1000 ppm、窒素量が 500 ppm 以下である。また、いずれの試料においても、Zr が富な生成物が観察され、平均で、長径が $250\sim 450\ \text{nm}$ の範囲、短径が $10\sim 20\ \text{nm}$ の範囲にあり、軸比は 1.5 を超える値を示している。

【0045】

【表 4】

種別	O ₂ [ppm]	N ₂ [ppm]	焼結温度 [°C]	Br [kG]	HcJ [kOe]	Hk/HcJ [%]	Br+0.1×HcJ [無次元]	析出物のサイズ(平均)		
								長径[nm]	短径[nm]	軸比
D	620	440	1010	14.35	10.83	88.6	15.4	280	13	18.8
			1030	14.36	14.31	95.0	15.8			
			1050	14.44	14.28	97.0	15.9			
			1070	14.44	13.15	95.2	15.8			
			1090	14.52	10.96	44.0	14.9			
E	580	380	1010	14.33	11.55	88.0	15.5	330	15	23.1
			1030	14.40	14.37	95.6	15.8			
			1050	14.30	14.41	96.4	15.9			
			1070	14.43	14.05	97.5	15.8			
			1090	14.38	13.22	96.0	15.7			
F	870	420	1010	14.18	13.51	87.3	15.5	410	18	24.4
			1030	14.27	15.37	95.3	15.7			
			1050	14.28	15.42	96.1	15.8			
			1070	14.28	15.40	98.2	15.8			
			1090	14.28	15.31	97.9	15.7			
G	550	360	1010	13.90	15.31	95.6	15.4	300	15	21.9
			1030	13.90	17.07	97.8	15.6			
			1050	13.90	17.18	97.9	15.6			
			1070	13.91	17.22	97.8	15.6			
			1090	13.92	16.83	72.1	15.6			

【0046】

Zr量が0.11wt%の種別Dに比べてZr量が0.15wt%と多い試料Eを比較すると、残留磁束密度(B_r)は同等である。しかし、角形比(H_k/H_{cJ})は、Zr量の多い試料Eの方が1090℃の焼結温度においても95%以上の値を得ているのに対して、種別Dは1090℃の焼結温度では50%以下の値まで低減しており、Zrによる結晶粒の異常成長の抑制効果を確認することができる。

【0047】

種別Eに比べてD_y量の多い種別F及び種別Gは、磁石の特性バランスを示す1つの指標であるB_r(kG)+0.1×H_{cJ}(kOe)；(無次元)の値が、種別Eと同等の15.6以上の高い値を示し、かつ種別Eに比べて保磁力(H_{cJ})が向上している。つまり、種別Fは焼結温度が1030～1090℃の範囲でB_r(kG)+0.1×H_{cJ}(kOe)=15.8、かつ15.0kOe以上の保磁力(H_{cJ})を、種別Gは焼結温度が1030～1090℃の範囲でB_r(kG)+0.1×H_{cJ}(kOe)=15.6、かつ16.5kOe以上の保磁力(H_{cJ})を得ることができる。しかも、種別Fは1030～1090℃の範囲で、また、種別Gは1030～1070℃の範囲で、95%以上の角形比(H_k/H_{cJ})を得ることが可能であり、40℃以上の焼結温度幅を有しており、広い焼結温度幅で高い磁気特性を安定して得られることがわかる。

【0048】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅をさらに改善できるR-T-B系希土類永久磁石を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1実施例(種別A)によるR-T-B系希土類永久磁石の3重点粒界相内に存在する生成物のEDSプロファイルである。

【図2】 第1実施例(種別A)によるR-T-B系希土類永久磁石の2粒子粒界相内に存在する生成物のEDSプロファイルである。

【図3】 第1実施例(種別A)によるR-T-B系希土類永久磁石の3重

点粒界相近傍のTEM像である。

【図4】 第1実施例（種別A）によるR-T-B系希土類永久磁石の3重点粒界相近傍のTEM像である。

【図5】 第1実施例（種別A）によるR-T-B系希土類永久磁石の2粒子界面近傍のTEM像である。

【図6】 生成物の長径、短径の計測法を示す図である。

【図7】 第1実施例（種別A）によるR-T-B系希土類永久磁石の3重点粒界相近傍のTEM高分解能像である。

【図8】 第1実施例（種別A）によるR-T-B系希土類永久磁石の3重点粒界相近傍のSTEM像と、3重点粒界相内に存在する生成物のSTEM-EDSによるライン分析結果を示す。

【図9】 第1実施例（種別B）によるR-T-B系希土類永久磁石のTEM像である。

【図10】 第1実施例（種別A）に用いたZr添加低R合金のEPMAマッピング（面分析）である。

【図11】 第1実施例（種別B）に用いたZr添加高R合金のEPMAマッピング（面分析）である。

【図12】 第1実施例で得られたR-T-B系希土類永久磁石の焼結温度と残留磁束密度（ B_r ）の関係を示す図である。

【図13】 第1実施例で得られたR-T-B系希土類永久磁石の焼結温度と保磁力（ $H_c J$ ）の関係を示す図である。

【図14】 第1実施例で得られたR-T-B系希土類永久磁石の焼結温度と角形比（ $H_k / H_c J$ ）の関係を示す図である。

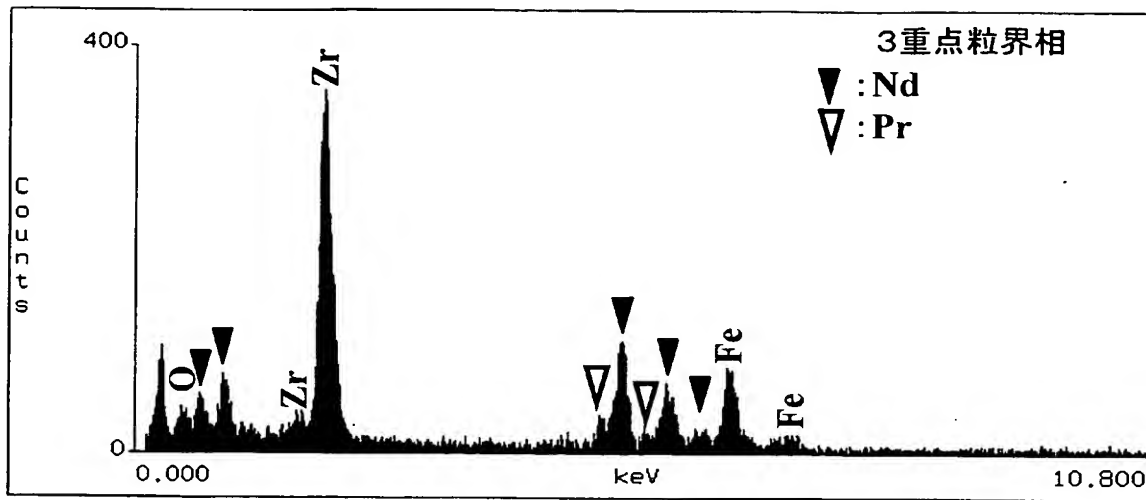
【図15】 第1実施例（種別A）で得られたR-T-B系希土類永久磁石中の生成物の測定結果を示すグラフである。

【図16】 第1実施例（種別B）で得られたR-T-B系希土類永久磁石中の生成物の測定結果を示すグラフである。

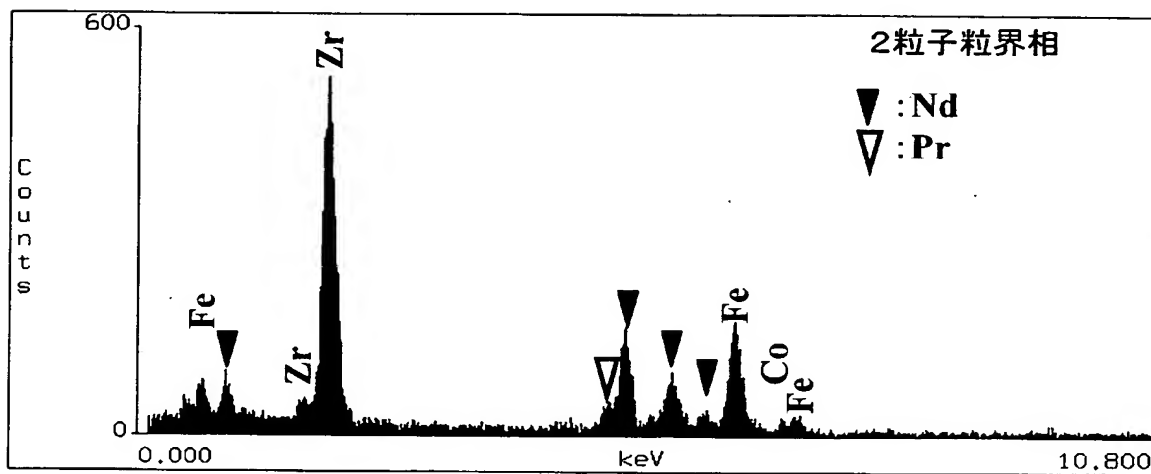
【図17】 R-T-B系希土類永久磁石中の、3重点粒界相内に存在する希土類酸化物を示すTEM像である。

【書類名】 図面

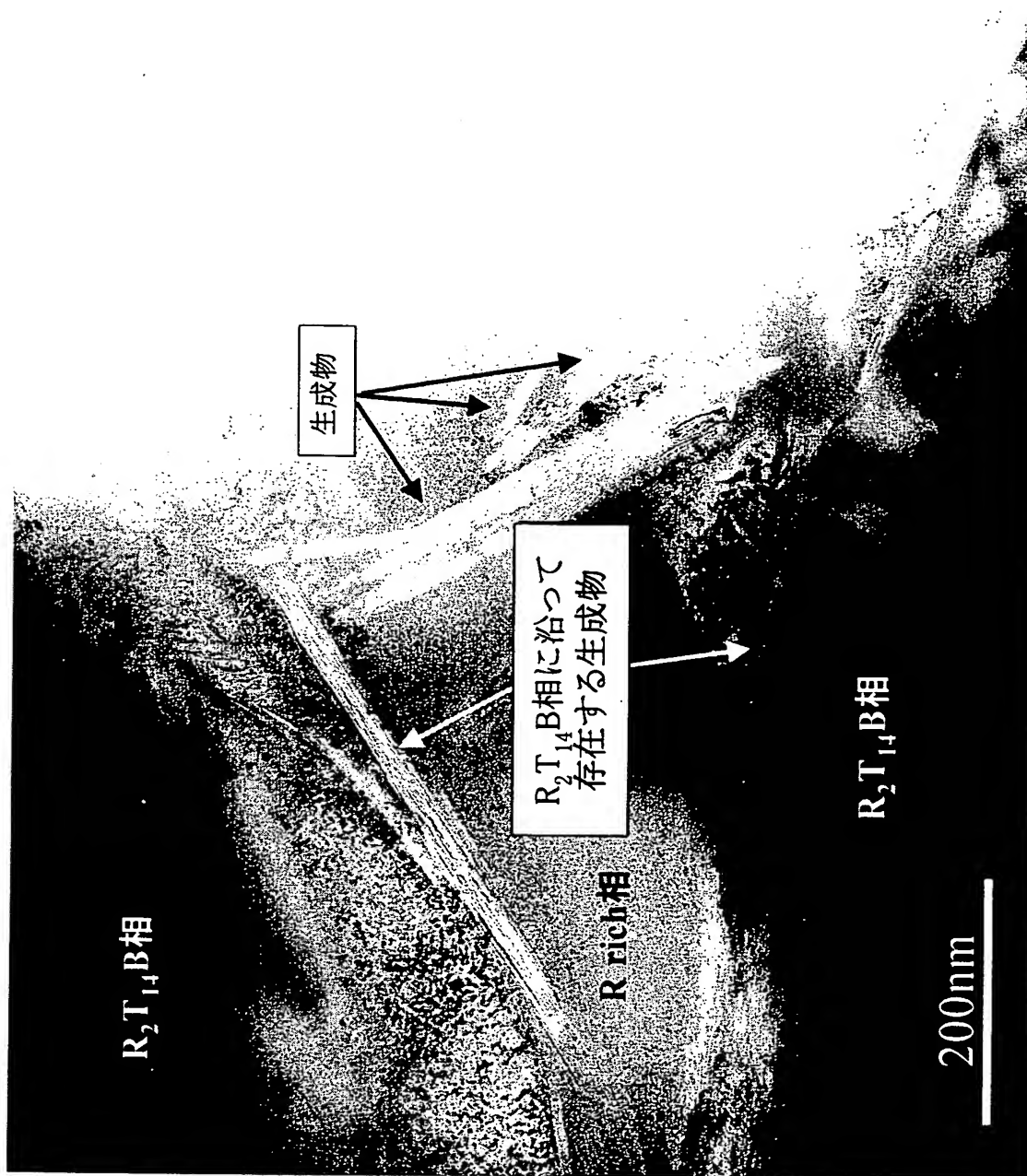
【図 1】



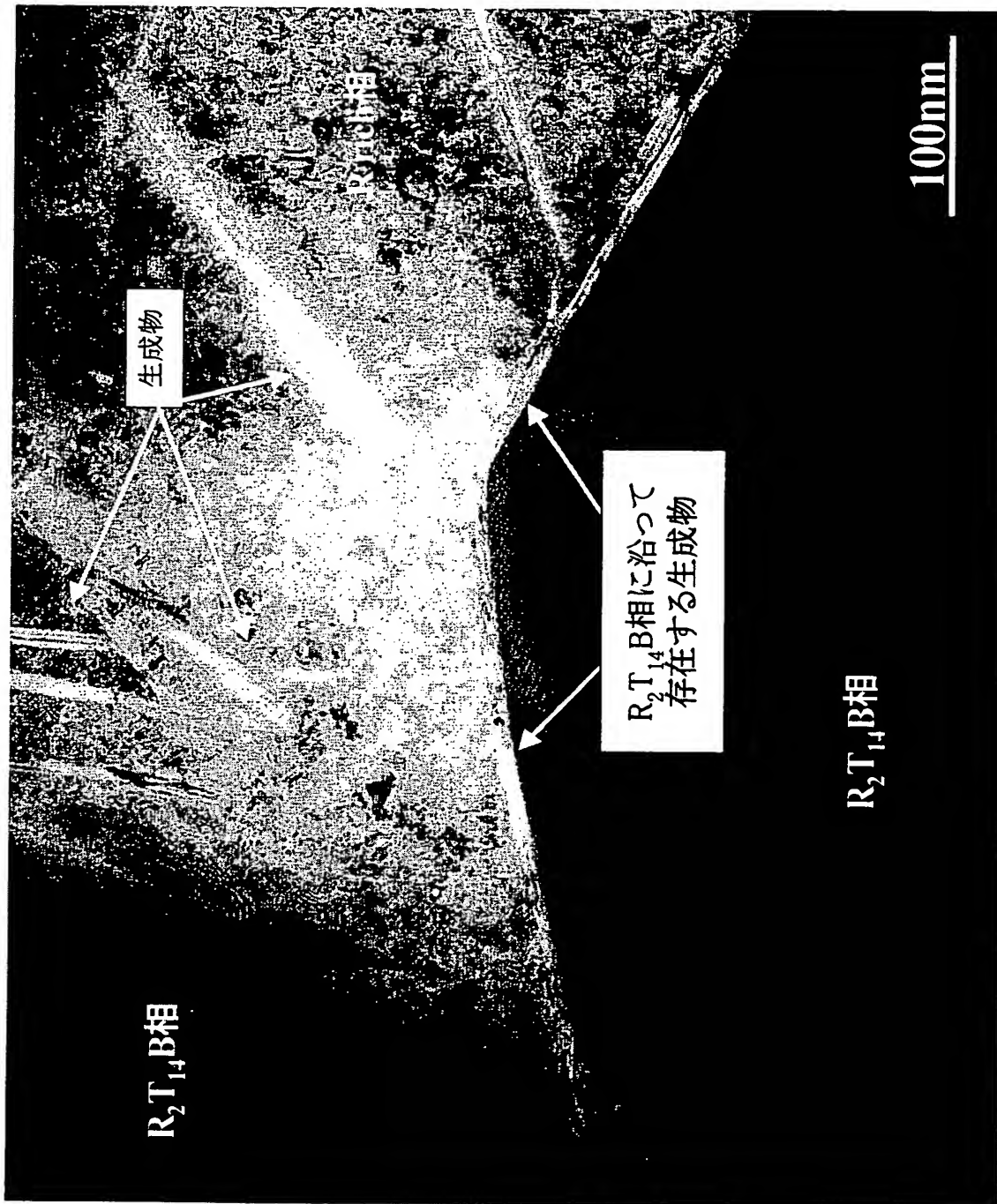
【図 2】



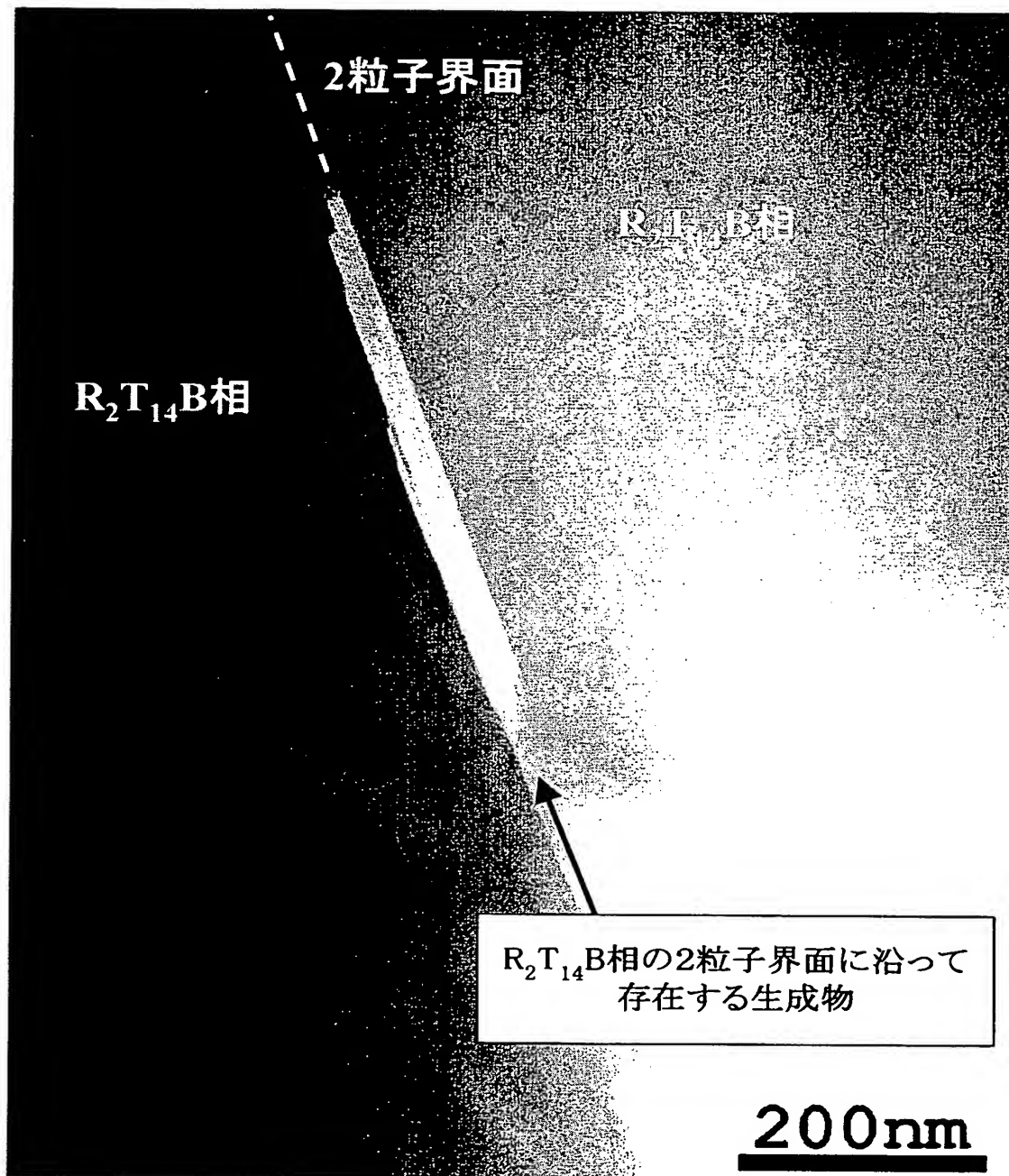
【図 3】



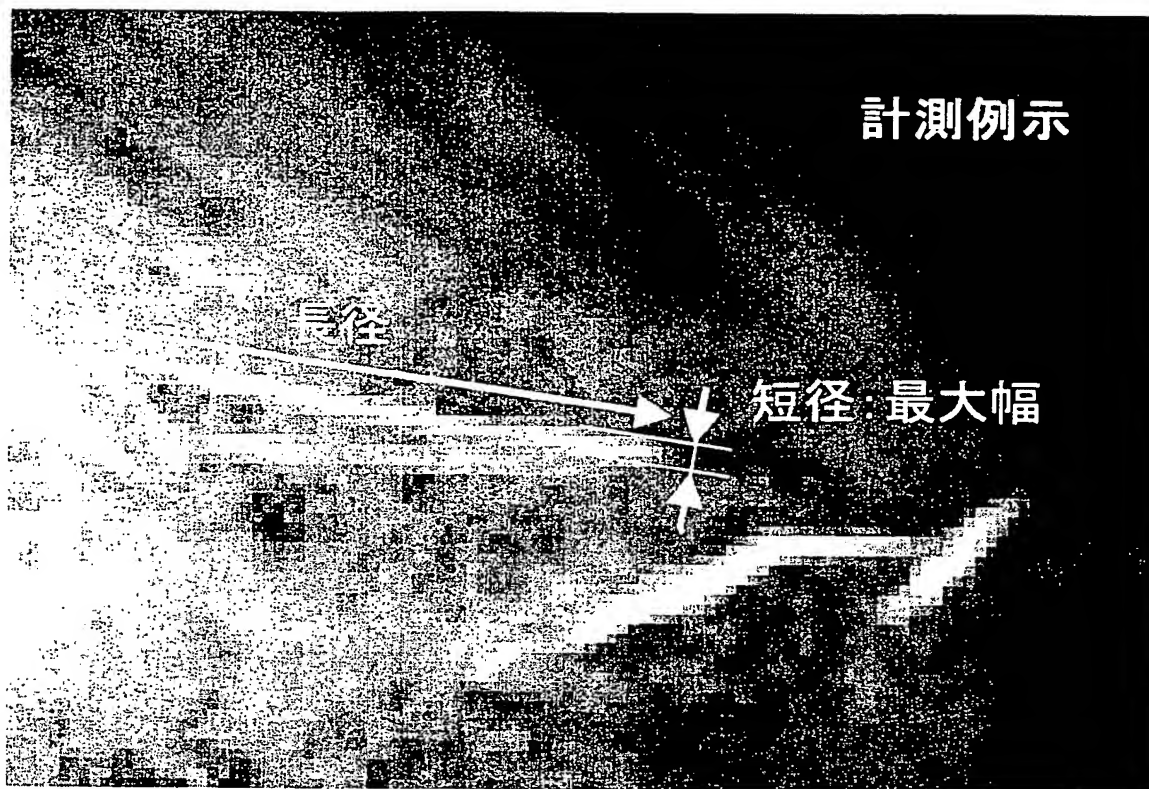
【図 4】



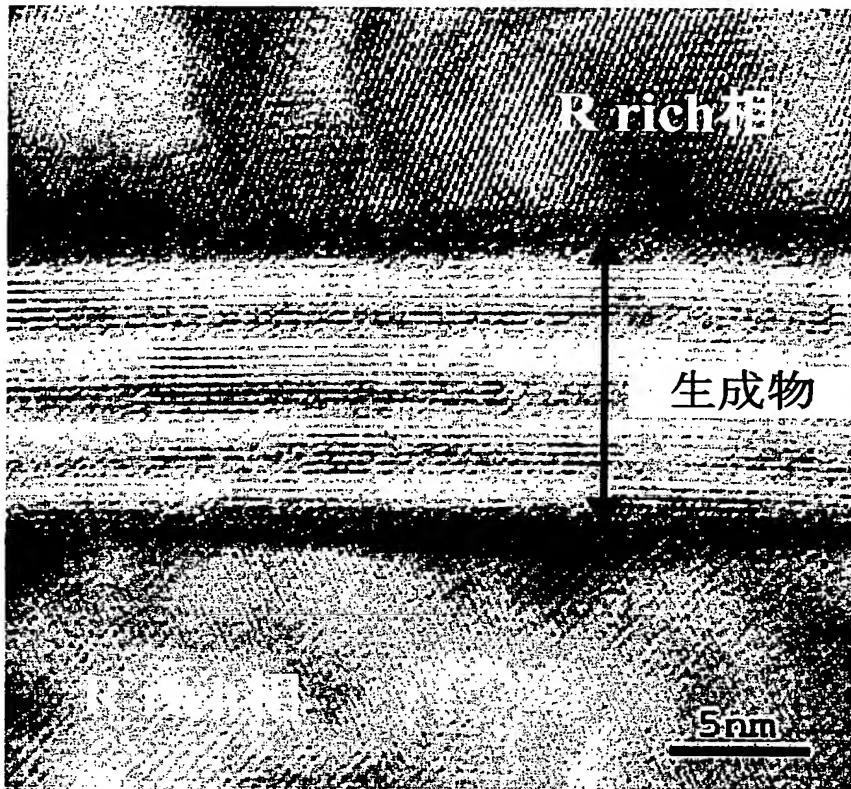
【図 5】



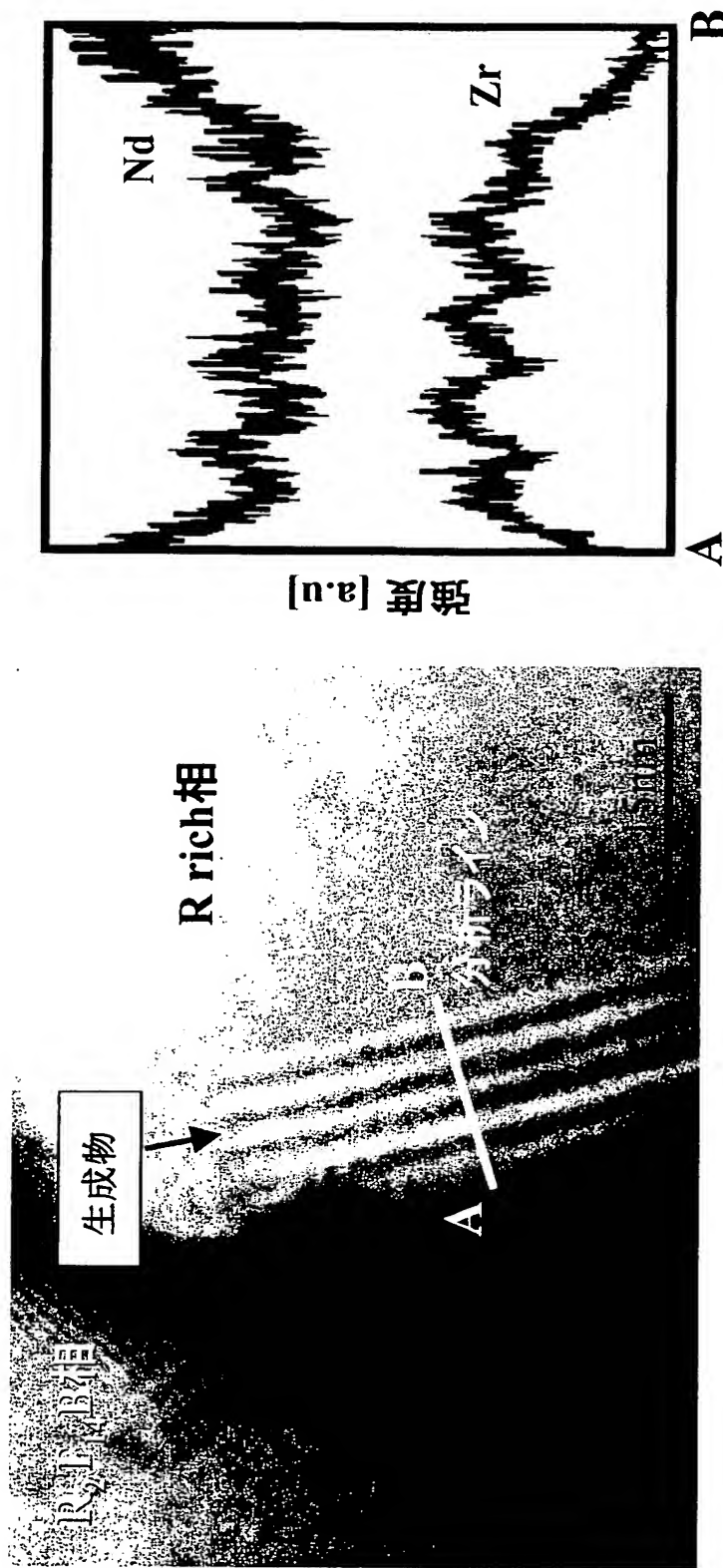
【図 6】



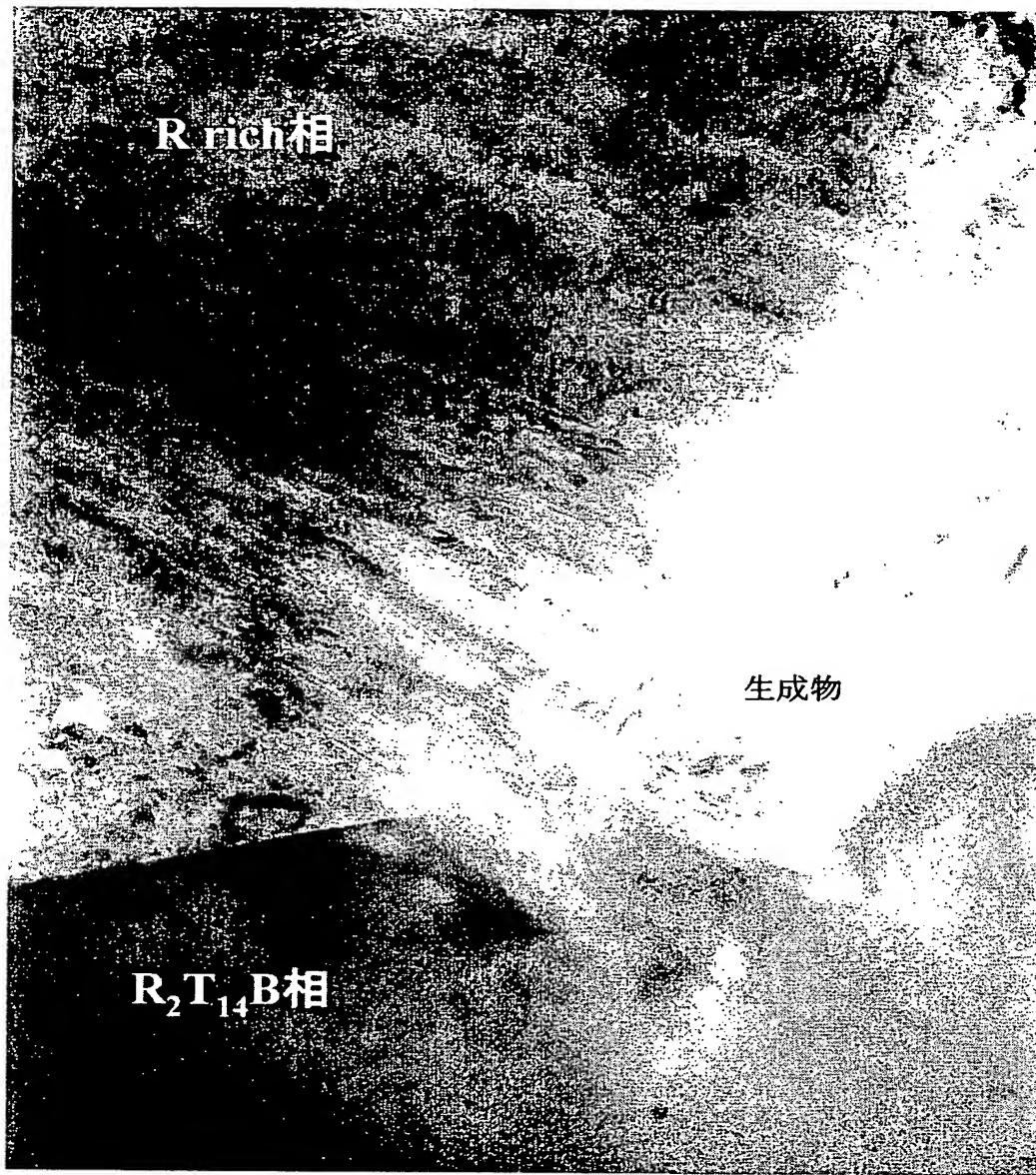
【図 7】



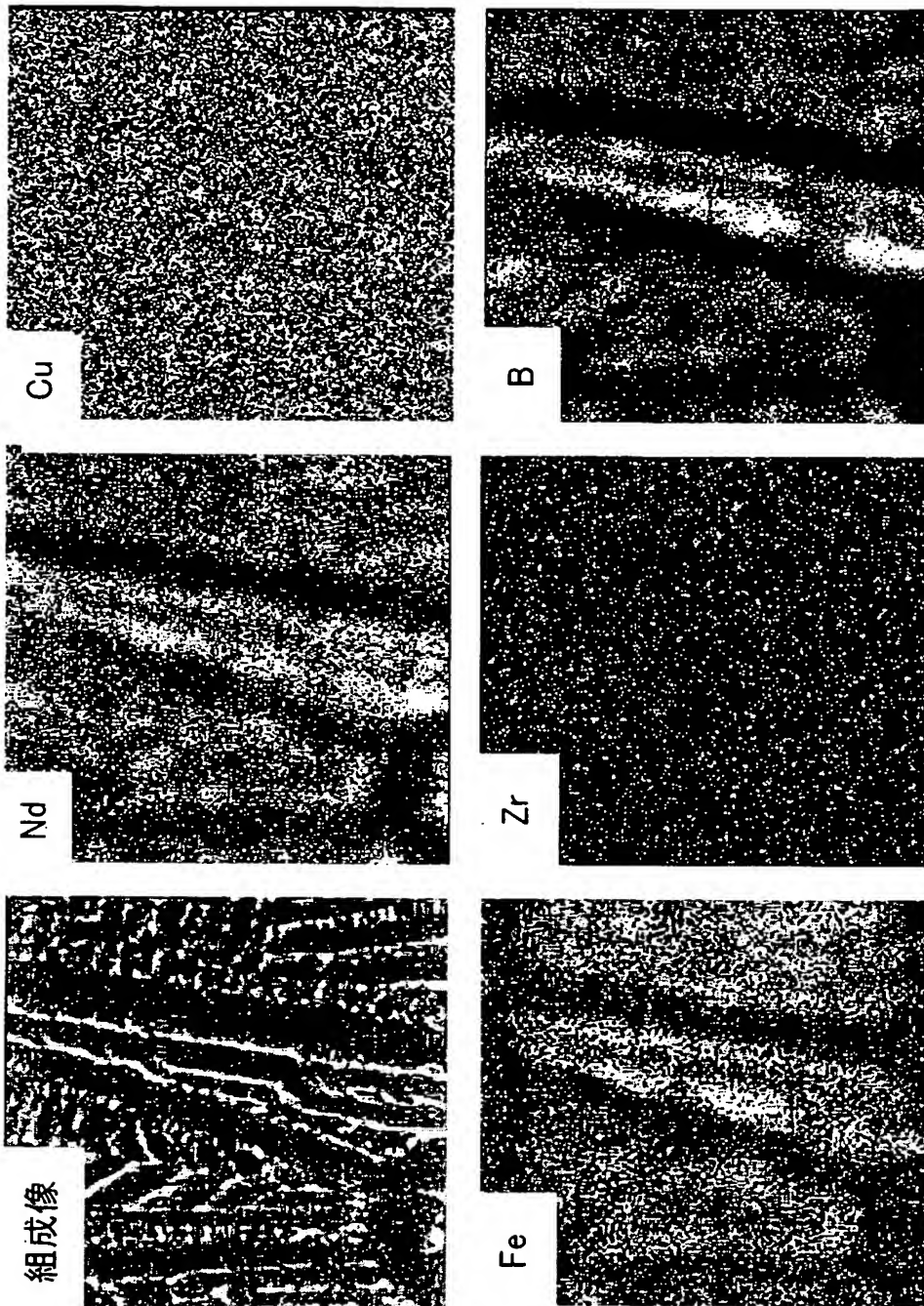
【図 8】



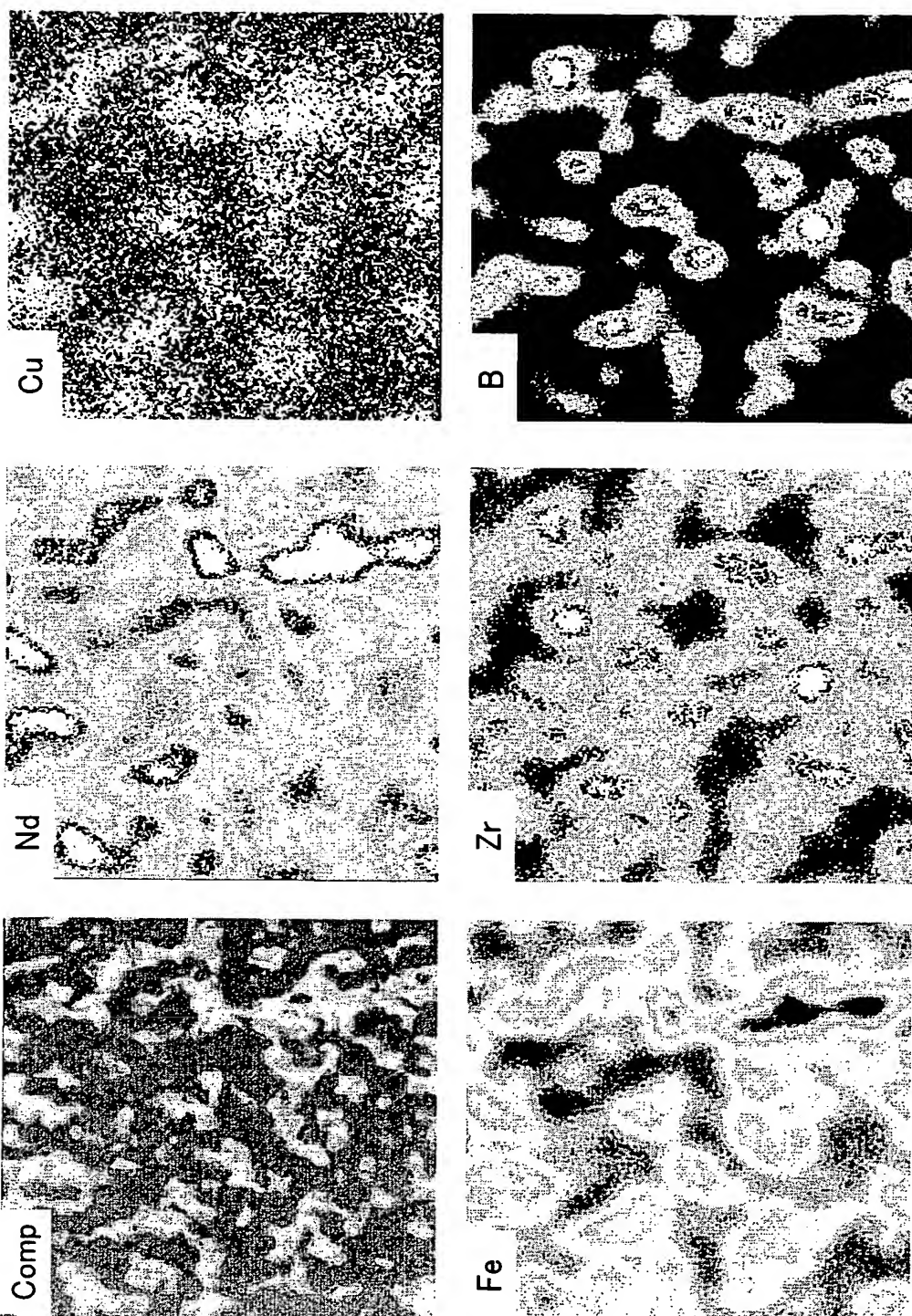
【図 9】



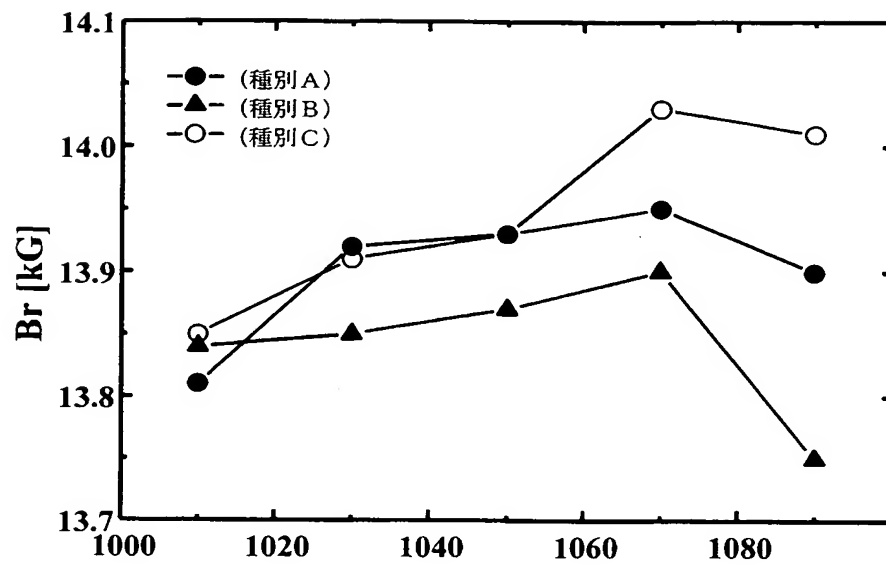
【図 10】



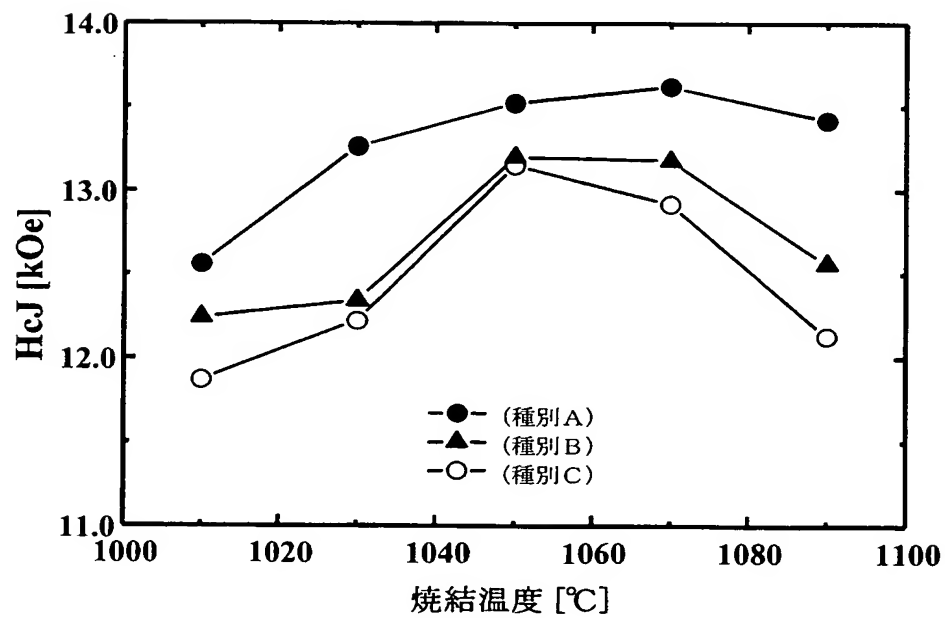
【図 11】



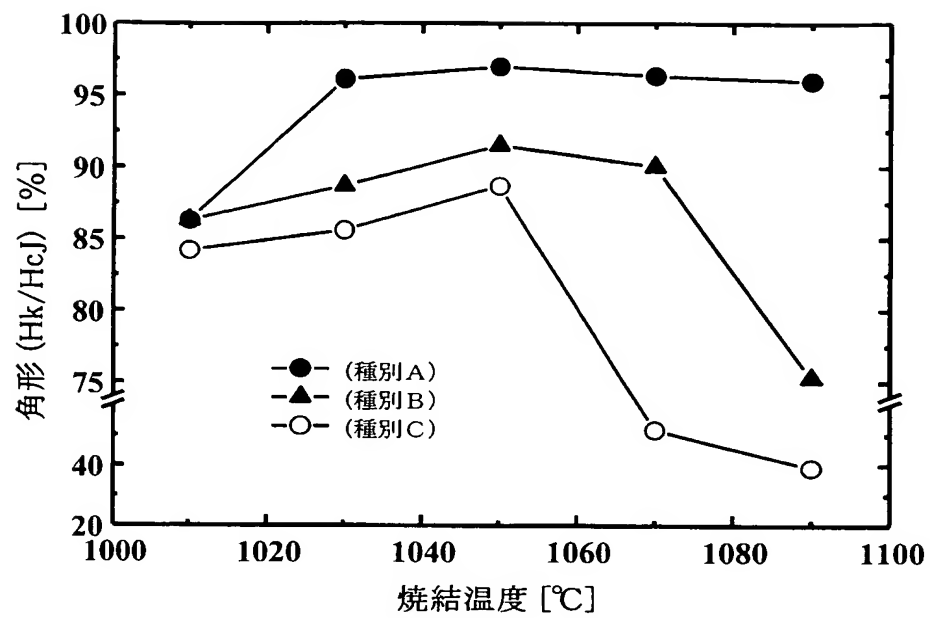
【図 12】



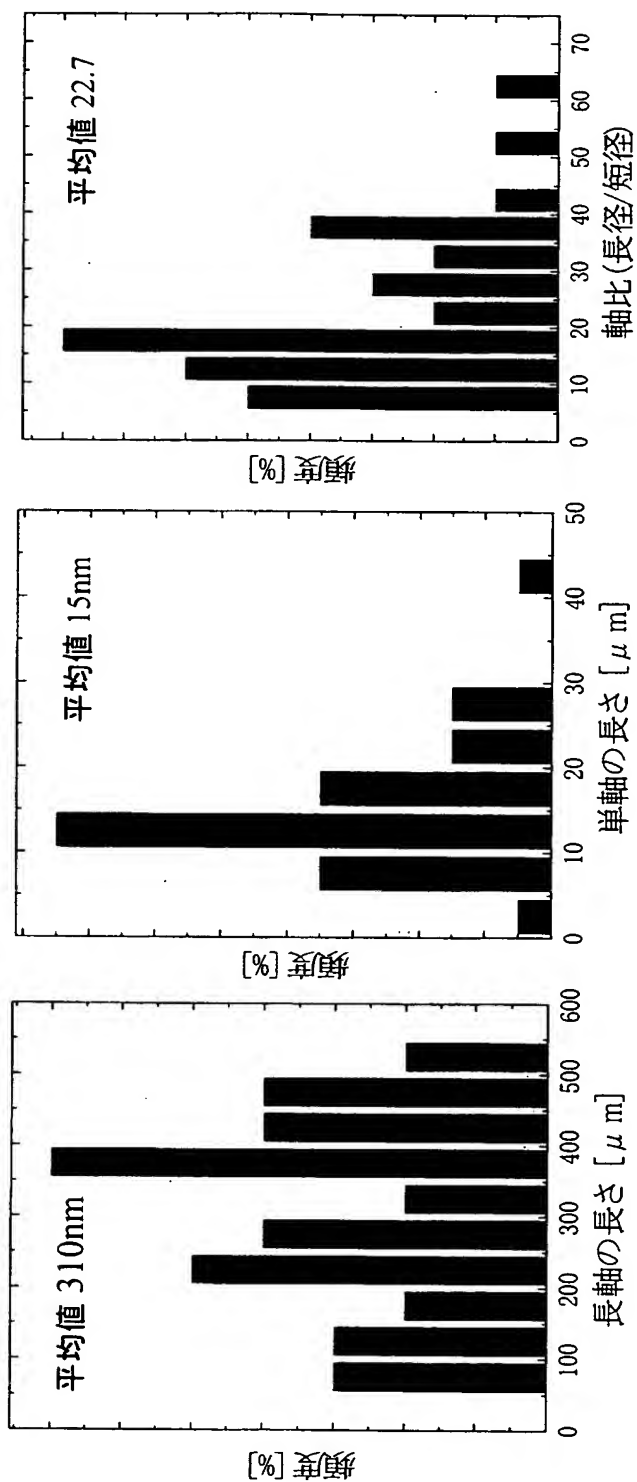
【図 13】



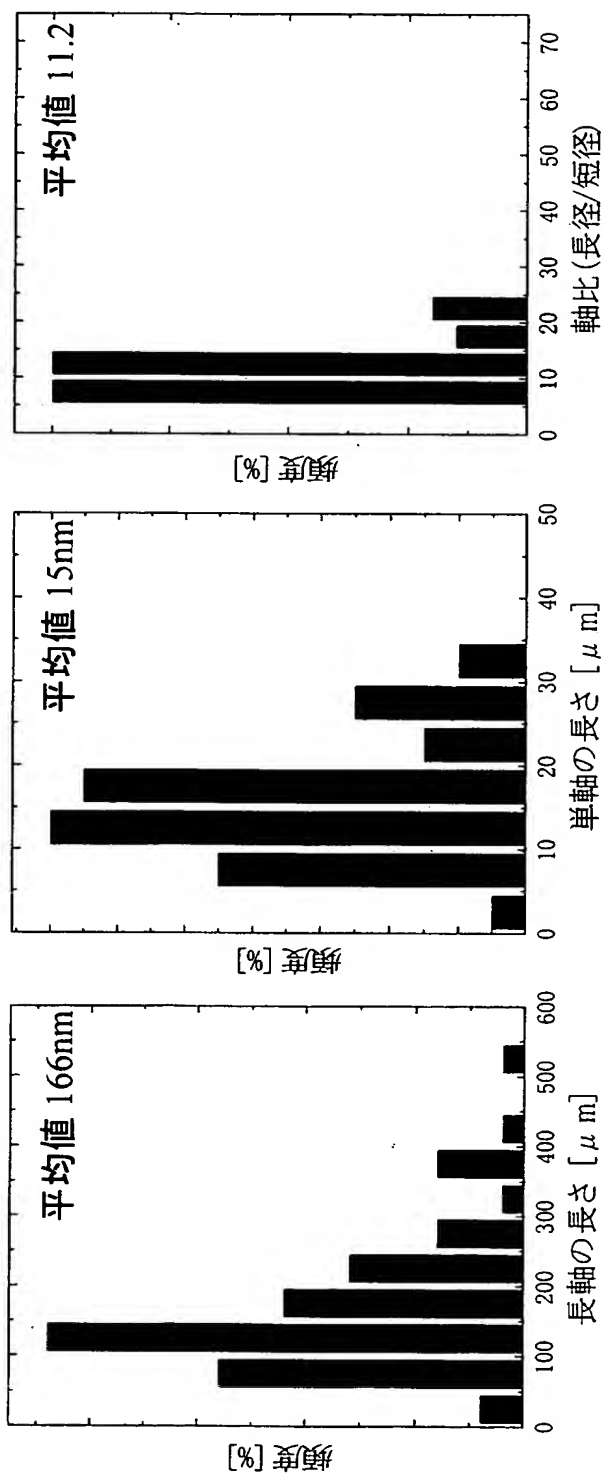
【図 14】



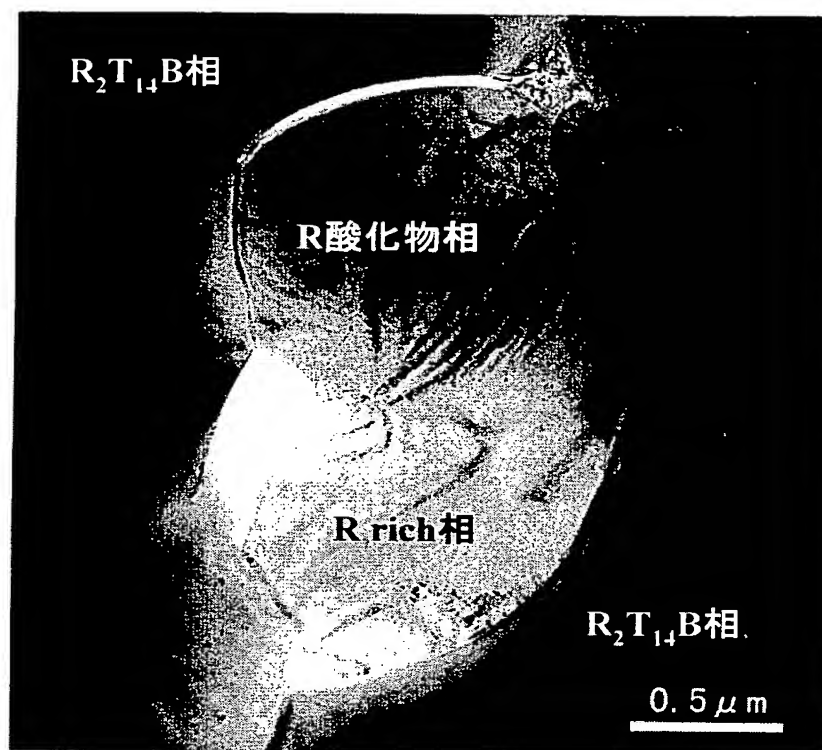
【図 15】



【図 16】



【図 17】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅をさらに改善できる R-T-B 系希土類永久磁石を提供する。

【解決手段】 $R_2T_{14}B$ 相（ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上、T は Fe 又は Fe 及び Co を必須とする 1 種又は 2 種以上の遷移金属元素）からなる主相と、主相より R を多く含み、板状又は針状の析出物が存在する粒界相とを備える焼結体からなる R-T-B 系希土類永久磁石。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
ティーディーケー株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日
名称変更

住 所
氏 名

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
T D K 株式会社